

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 04338129  
PUBLICATION DATE : 25-11-92

APPLICATION DATE : 10-05-91  
APPLICATION NUMBER : 03201573

APPLICANT : ISHIZUKA GLASS CO LTD;

INVENTOR : NOMURA MAKIO;

INT.CL. : C03C 4/00 C03C 3/17 C08K 3/40 C08L101/00

TITLE : GLASS COMPOSITION FOR SYNTHETIC RESIN ADDITIVE

ABSTRACT : PURPOSE: To prevent discoloration by compounding a soluble phosphate glass powder comprising  $P_2O_5$ ,  $CaO+MgO$ ,  $Na_2O+K_2O$ , and  $Ag_2O$  with a specified composition ratio into a synthetic resin or fiber material.

CONSTITUTION:  $P_2O_5$  source such as phosphoric acid or a phosphate compd. is compounded and kneaded with sources of  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ , and  $Ag_2O$ ,  $SiO_2$  source such as silica powder, and  $Ag_2O$  source such as  $AgNO_3$ . The kneaded material is heated, dried, and solidified. The solid is further heated and molten at specified temp. and then cooled with water to obtain water- pulverized product. This pulverized material is further pulverized to  $\leq 100\mu m$  particle size to obtain the soluble phosphate glass powder comprising 45-75mol%  $P_2O_5$ , 35-55mol%  $CaO+MgO$ , 0-5mol%  $Na_2O+K_2O$ , 5-20mol%  $SiO_2+Al_2O_5$  and 0.1-5mol%  $Ag_2O$ . This glass powder is mixed with a synthetic resin such as PP to obtain a master batch. Then material is molded to obtain a product having antibiotic and antimold properties without causing discoloration.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-338129

(43) 公開日 平成4年(1992)11月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 4/00		6971-4G		
3/17		6971-4G		
C 0 8 K 3/40	KAH	7167-4J		
C 0 8 L 101/00				

審査請求 有 請求項の数2(全6頁)

(21) 出願番号 特願平3-201573

(22) 出願日 平成3年(1991)5月10日

(71) 出願人 000198477

石塚硝子株式会社

愛知県名古屋市昭和区高辻町11番15号

(72) 発明者 下野 富二雄

愛知県知多市つつじが丘1丁目14番地

(72) 発明者 山本 幸一

名古屋市市中川区中郷町3丁目307番地

(72) 発明者 野村 牧夫

愛知県尾西市祐久北野黒140番地

(54) 【発明の名称】 合成樹脂添加用硝子組成物

(57) 【要 約】

【目 的】合成樹脂製品に抗菌、抗微性を付与するために、溶解性硝子を使用すると、製品が変色する事があった。この原因を究明し、解決した製品を提供すること。

【構 成】溶解性硝子を使用して、抗菌、抗微性を各種の合成樹脂製品及び繊維製品に付与するためには、銀イオンを含有した粒径100μm以下のリン酸塩系硝子粉末を使用することが必須の構成要件である更に、その組成範囲は、 $P_2O_5$  4.5~7.5mol% (以下特に記載しない限り同じ)、 $CaO+MgO$  3.5~5.5%、 $Na_2O+K_2O$  0~5%、 $SiO_2+Al_2O_3$  5~20%、 $Ag_2O$  0.1~5wt%からなるガラス組成物が有効である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 抗菌、抗黴性を各種の合成樹脂製品及び繊維製品に付与するための、銀イオンを含有した粒径100 $\mu$ m以下の溶解性リン酸塩系硝子粉末。

【請求項2】 請求項1に記載の溶解性リン酸塩系硝子粉末と合成樹脂、繊維素材との複合時、或いはそれらの製品の使用時に、変色することを抑制した、 $P_2O_5$  45～75mol%（以下特に記載しない限り同じ）、 $CaO+MgO$  35～55%、 $Na_2O+K_2O$  0～5%、 $SiO_2+Al_2O_3$  5～20%、 $Ag_2O$  0.1～5wt%からなるガラス組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

により  $Ag^{(+)}$  →  $Ag^{(0)}$  の反応を起こし、樹脂等を黄褐色に変色させる場合が多く、又

複合された樹脂等で作られた製品についても、使用時に、水分、光（特に紫外線）によって、同様の変色を起こすことが多かった。溶解性硝子は、銀等の金属イオンを担持させたゼオライトと比較して、安定ではあるが、それでも、樹脂等を変色させていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記したような問題点のない、即ち、樹脂製品（例えば、ポリオレフィン系、ポリスチレン系、ポリ酢ビ系、ポリアクリル、ポリ塩ビ系、ポリエステル系、ポリカーボネート系、ポリアミド系、フェノール系、エポキシ系、メラミン系、ウレタン系、ケイ素樹脂系、ウリア樹脂系、ポリエチレンテレフタレート系等の汎用プラスチック及びエンジニアリングプラスチックの製品）、繊維製品（例えば、ビニロン系、ポリオレフィン系、塩化ビニリデン系、テフロン系、ポリエステル系、ポリアミド系、アクリル系等の繊維製品）に抗菌、抗黴性を付与するために、溶解性硝子を添加しても、樹脂製品、繊維製品等が黄褐色に変色しない様にした、溶解性硝子を提供しようとするものである。

※【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決する為に、溶解性硝子の組成と成分溶解量と合成樹脂等の変色との関係を調査して、銀イオンの還元を極力起こさない様にして、合成樹脂等の変色を起こさない溶解性硝子の成分系及び組成範囲を見出して、本発明を完成させたものである。即ち、抗菌、抗黴性を各種の合成樹脂製品及び繊維製品に付与するための、銀イオンを含有した粒径100 $\mu$ m以下のリン酸塩系硝子粉末である硝子成分系に関する第1の発明と、合成樹脂、繊維素材との複合時、或いはそれらの製品の使用時に、変色することを抑制した、 $P_2O_5$  45～75mol%（以下特に記載しない限り同じ）、 $CaO+MgO$  35～55%、 $Na_2O+K_2O$  0～5%、 $SiO_2+Al_2O_3$  5～20%、 $Ag_2O$  0.1～5wt%からなるガラス組成物に関する第2の発明である。

【0006】 本発明で使用する溶解性ガラスとしては、磷酸塩系硝子が良好であったが、その原因として、次の通り推定される。

※

① ガラス構造上、 $-Si-O-Ag$  の結合は、酸性度が弱いので、 $Ag^{\circ}$  を作りやすい。

②  $-P-O-Ag$  の結合は、酸性度が強く、 $Ag^+$  の状態で残り易い。

③  $R_2O$  成分が多いと、非架橋酸素イオンが存在し、 $Ag^{\circ}$  が出来やすい。

従って、前記課題を解決するための手段に記載した硝子にしたのである。

【0007】 本発明の第2の発明である溶解性ガラスの組成を限定した理由は、以下の通りである。 $P_2O_5$  は、45%以下だと、硝子の溶解性を困難にして、しかも、硝子の失透傾向を増大させる。又、75%以上になると、熔融時の $P_2O_5$  の揮発が多く、組成不安定の原因となり、しかも樹脂等に添加した時に、黄褐色に変色させる原因になると共に、吸湿性が増大して、望ましい溶解性硝子にならない。 $CaO+MgO$  は、35%以下では、 $P_2O_5$  を多く使用する必要があり、 $P_2O_5$  50

75%以上の場合と同様の欠点があり、55%以上だと、 $P_2O_5$  の使用量が減少して、 $P_2O_5$  45%以下の場合と同様の欠点がある。 $Na_2O+K_2O$  は、硝子の溶解性を向上させるために使用するものであり、添加する樹脂等の変色の為には、より少ない使用が望ましく、最大使用しても、5%までにすべきである。

【0008】  $SiO_2+Al_2O_3$  は、5%以下では、硝子の熔融速度のコントロールが困難になり、しかも樹脂等に添加した際に、変色傾向を大きくし、又、20%以上では、溶解性が悪くなり、しかも樹脂等に添加した際に、変色傾向を大きくするからである。 $Ag_2O$  は、

0.1wt%以下では、樹脂等に抗菌、抗黴性を付与するために、硝子の添加量を多くする必要があり、経済的でなく、しかも添加する樹脂等の特性を劣化させるからである。又、5wt%以上だと、熔融時に銀金属の析出があり、耐火物の局部的浸食の原因となるし、添加する樹脂等の変色の原因となる。次に実施例を説明し、本発明を明らかにする。

【0009】

【実施例1】原料は、 $P_2O_5$ 源として、89%磷酸を用いた。 $CaO$ 、 $MgO$ 源は、磷酸塩化合物を用いた。 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 源も同様に磷酸塩化合物を用いた。 $Al_2O_3$ 源も同様に磷酸塩化合物を用いた。 $SiO_2$ 源は、 $100\mu m$ 以下に粉碎した珪石粉を使用した。 $Ag_2O$ 源は、硝酸銀を使用した。調合は、 $CaO$ 、 $MgO$ 、 $Na_2O$ 、 $K_2O$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Ag_2O$ に関する原料を混合し、更に、 $P_2O_5$ に関する原料を混練して実施した。熔融は、予め $500^\circ C$ でバッチ中\*

\*の水分を蒸発、固形化後、 $1300\sim 1350^\circ C$ に加熱し、1～6時間熔融した。成形は、硝子素地を流し出し、水冷して、水砕品にして行った。この場合、硝子と金属材料との接触を避ける様にして、実施した。その後、この硝子を、 $20\mu m$ 以下に粉碎し、硝子自体の変色テストをした。テスト内容は、以下のとおりである。

(1)有機物と熱による影響テスト

流動パラフィンと硝子粉末とを1:1の比率で混合し、 $200^\circ C$ ～20分加熱して、色変化をみる。

(2)紫外線と水分とによる影響テスト

水の入った容器に、硝子粉末を水と接触しないようにいれ、密封し、紫外線灯(450W)で1時間光を当て、色変化を見た。

硝子組成と前記テスト結果との関係を表-1にまとめて示す。

【0010】

表-1 硝子組成と変色影響テスト結果

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
$P_2O_5$	50	50	50	50	50	50	65	35	
$MgO$	44	44	44	22	22	44		55	
$CaO$							15		
$Na_2O$							14		15
$K_2O$					22	6			
$Al_2O_3$	6	6	6	6	6		6	10	
$SiO_2$				22					40
$B_2O_3$									45
$Ag_2O$	0.5	2	10	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
有機物 と熱	○	○	×	×	○	○	×	×	◇
紫外線 と水分	○	○			×	△			◇

注① $Ag_2O$ は重量%表示、その他の成分はモル%表示

②変色度合の表示は、目視で判定し、次の通り。

○…変色全くなし。

◇…僅かに変色あり。

△…明らかに変色あり。

×…著しい変色あり。

【0011】

【実施例2】実施例1の硝子サンプルAとGとを $20\mu m$ 以下に粉碎し、ウレタンエマルジョンバインダー(第1工業薬品製スーパーフレックス300…商品名)を水に分散させた中に入れ、充分攪拌した。この中に、綿100%の白い布( $170g/m^2$ )を浸漬し、充分布が濡れてから、取り出し、溶液を絞り取り、 $150^\circ C$ ～5分で乾燥し、抗菌布を作成した。この布の銀付着量は

5.8～6.4 $\mu g/cm^2$ であり、又、布の変色はなかった。この布を洗濯、濯ぎ、絞り、太陽光での乾燥を10回繰り返したところ、Aの硝子を使用した布は全く変色しなかったが、Gの硝子を使用した布は、洗濯の回数が増加するにつれて、褐色の度合が強くなった。又、この布の抗菌効果をAの硝子を使用した布について、黄色ブドウ球菌を使用して、繊維製品衛生加工協議会の菌数測定法にて測定した。その結果を表-2に示す。

【0012】

表-2 布への硝子適用効果測定結果

サンプル種別	生菌数 (個/m <sup>2</sup> )
未加工品	1200万
加工品 (洗濯前品)	2000以下
加工品 (洗濯10回後)	2000以下

注①実験前の菌数-80万 (個/m<sup>2</sup>)

【0013】

【実施例3】実施例1の硝子サンプルA、B、Eを40μm以下に粉碎し、この硝子粉末をポリプロピレンに20%含有させたマスターバッチを作った。このマスターバッチを使用して、220℃まで加熱される可能性のあるインジェクション成形にて、前記硝子を2%含有する30mm×40mm×3mmのポリプロピレンの板を成\*

10\*形した。この板を水が下に張ってある、キセノン式耐光試験機で、100時間光を暴露させた。このサンプルの加工時、及び耐光試験時の変色度合を自記分光光度計にて、色差(ΔE)を測定して判断した。この結果を表-3に示す。

【0014】

表-3 加工時、耐光時の変色度合

サンプル種別	加工時	耐光時
硝子未含有品	基準	1以下
硝子A2%含有品	1以下	1以下
硝子B2%含有品	1以下	1
硝子E2%含有品	1以下	2.9

(注) ΔE ≤ 2...目視で差なし。

【0015】又、この板の抗菌効果は、プレート表面に、1/100普通ブイヨンに2.2×10<sup>8</sup>個/m<sup>2</sup>の黄色ブドウ状球菌を含ませた菌液0.2mlを塗りつけ、35℃

-24時間培養後、生菌数を測定した。

その結果は、硝子を含んでいないサンプルでは、生菌数が4.4×10<sup>6</sup> (個/m<sup>2</sup>)であったのに対して、硝子A、B、Eをそれぞれ230※た。太さは40デニールである。この糸を使用して、編機にて、目付105g/m<sup>2</sup>の布にした。同様に、硝子を含まない同じ材料の布を比較対照品として、作成した。又、銀ゼオライトを含有した市販の布も対照として、比較テストを実施した。これらのサンプルを水で湿らせ、ラップをして、太陽光に4日間さらして、その変色をみた結果を表-4に示す。

【0016】

【実施例4】実施例1のサンプルBとIの硝子を5μm以下に粉碎し、6.ナイロンに10%添加したマスターバッチを作り、更に、これを用いて、紡糸機で260℃に加熱して、硝子含有率1.5%になるモノフィラメントを作成した。さらに、撚糸機でこれを10本撚りとし※

【0017】

表-4 ナイロンの変色テスト結果

サンプル種別	編布	耐光
硝子未含有品	無色	無色
硝子B含有品	無色	無色
硝子I含有品	淡黄色	淡黄色
銀ゼオライト含有品	淡黄色	淡褐色

【0018】次に同サンプルでの抗菌テストを実施した。テスト方法は実施例2と同様の方法である。結果を

表-5に示す。

表-5 ナイロンの場合での抗菌テスト結果

サンプル種別	絹布(個/ml)	洗濯10回後(個/ml)
硝子未含有品	3800万	290万
硝子B含有品	2000以下	2000以下
硝子I含有品	2000以下	80万
銀ゼオライト含有品	2000以下	2000以下

(注) 初発菌数…90万(個/ml)

【0019】更に、本テストで使用した撚糸の引張試験 \* による強度劣化の有無を調べた。その結果を表-6に(JISL1069)にて、ナイロンに硝子を入れること\*10 示す。

表-6 硝子入りナイロン糸の引張試験結果

サンプル種別	1デニール当りのg
硝子未含有品	5.8
硝子B含有品	4.9
硝子I含有品	5.1
銀ゼオライト含有品	3.4

一般的な傾向として、粒径の大きいものは、粒径の小さいものに比べて、耐変色性は良化するが、強度劣化が急激に起こる傾向があった。前記の例の如く、細い繊維については、硝子の粒径は5 $\mu$ m以下であり、その組成は特許請求の範囲に記載した範囲が耐変色、耐強度共に最適であった。

【0020】

【実施例5】実施例1のサンプルA、Bの硝子を5 $\mu$ m

以下に粉碎し、ポリプロピレンを芯軸として、ポリエチ※

※レン中に硝子を1.5%含有させた2重構造(重量は20 1:1)の糸を紡糸した。糸の太さは2デニールであった。この糸は加工時の変色はなかった。又、この糸にキセノン式耐光試験機にて100時間光を暴露させたが、糸の変色はなかった。更に、本品の抗菌試験を、大腸菌を使用して、繊維製品衛生加工協議会のシェイクフラスコ法で実施した。この結果は表-7に示す通りであった。

【0021】

表-7 2重構造糸の抗菌試験結果-1

サンプル種別	生菌数(個/ml)	(注) 初発菌数
硝子未含有品	20000	(個/ml)
硝子A含有品	660	16000
硝子B含有品	100以下	

【0022】また、実用に近い方法でサンプル0.2g ★し、35℃-24時間の条件で培養後、生菌数を測定しに大腸菌入り1/50普通ブイヨン菌液を1ml接種★ た。その結果は、表-8に示す通りである。

表-8 2重構造糸の抗菌試験結果-2

サンプル種別	生菌数(個/ml)	(注) 初発菌数(個/ml)
硝子未含有品	200000000	10000
硝子A含有品	10以下	
硝子B含有品	10以下	

【0023】

【実施例6】実施例1のサンプルBの硝子を20 $\mu$ m以下に粉碎し、アクリル繊維素材中に、2%添加し、充分撹拌後、湿式法にて5デニールのアクリル繊維を紡糸した。この糸を浸染法で、塩基性染料(アストラゾン黄)を用いて染色した。硝子を入れないブランク品も同様に

して、作成した。この両サンプルの耐光試験を実施例4と同様に行い、黄色の変色を調べたが、変化は認められなかった。

【0024】このアクリル繊維の抗菌効果は、実施例5の場合と同様の方法で行った。その結果は、表-9に示す通りであった。

表-9 アクリル繊維での抗菌試験結果

サンプル種別	生菌数(個/ml)	注) 初発菌数(個/ml)
ブランクテスト品	52000	22000
硝子B添加サンプル品	10以下	

【0025】

【実施例6】実施例1のサンプルAの硝子を20 $\mu$ m以下に粉碎し、ポリエステル繊維素材中に2%添加し、80℃にて、2デニールのポリエステル繊維を紡糸した。

同様に、銀ゼオライト添加品及び銀アパタイト添加\*

\*品も作成した。そして、これらのサンプル糸を各20本宛撚糸し、更に編布にして、目付60g/m<sup>2</sup>の布にした。この布の耐光試験を実施例3と同一法にて実施した。その結果は、表-10に示す通りである。

【0026】

表-10 ポリエステル繊維での耐光試験結果

サンプル種別	加工時	耐光試験結果
ブランク品	白色	白色
硝子A添加品	白色	白色
銀ゼオライト添加品	淡黄色	淡褐色
銀アパタイト添加品	白色	白色

【0027】更に、その抗菌効果は、実施例5と同一の方法で実施して表-11に示す通りであった。

表-11 ポリエステル繊維での抗菌試験結果

サンプル種別	生菌数(個/ml)	注) 初発菌数(個/ml)
ブランク品	22000	22000
硝子A添加品	100以下	
銀ゼオライト添加品	100以下	
銀アパタイト添加品	1200	

【0028】

【発明の効果】以上説明した如く、本発明に係わる溶解性硝子は、その成分系及び硝子組成を選ぶことによって、次の通りの効果がある。即ち、硝子の形状或いは構造因子を及び組成範囲を考慮していない従来品と比較して、本発明品は、添加する合成樹脂を着色、或いは変色

30 させることなく、製品に抗菌、抗黴性を付与できるので、住環境の良化、衣料品の用途拡大、食品包装材の多様化等に役立つものである。従って、本発明品は、生活の多様化、環境良化、健康増進に役立つ極めて有益な発明である。